

聚乙烯醇-氢氧化钾-硫氰酸钾凝胶电解质在超级电容器中的应用研究

余海君, 吴季怀*, 范乐庆, 谢显斌, 林幼贞, 许开卿, 钟 欣

(华侨大学 材料物理化学研究所, 环境友好功能材料教育部工程中心, 福建 泉州 362021)

摘要: 制备了一种具有氧化还原活性的聚乙烯醇-氢氧化钾-硫氰酸钾(PVA-KOH-KSCN)凝胶电解质, 用于活性炭超级电容器的研究. 利用循环伏安法、恒电流充放电、交流阻抗谱等电化学测试方法进行表征. 结果表明, KSCN 的引入提高了电解质的电导率和电极的电容. 在相同电流密度时, 以 PVA-KOH-KSCN 为凝胶电解质的超级电容器电极比电容比以 PVA-KOH 为凝胶电解质的提高了约 73%, 达到 209.48 F/g, 此外, 超级电容器还表现出良好的循环稳定性.

关键词: 准固态超级电容器; 氧化还原活性凝胶电解质; 法拉第准电容; 双电层电容

中图分类号: O 646.1

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2011)S-0109-04

能源存储与转换技术的发展是 21 世纪人类最具挑战的难题之一. 超级电容器是一种新型能量存储装置, 它具有比电容大、比功率高($10^2 \sim 10^4$ W/kg)、循环使用寿命长($>10^5$ 次)、使用温度范围宽($-20 \sim 60$ °C)及环境友好等优异性能而受到人们的普遍关注^[1-3].

电解质是超级电容器的关键组成部分, 它的性能很大程度上决定了超级电容器的表现. 凝胶电解质具有与液体电解质相近的电导率且解决了液体挥发泄露问题, 是一个很有发展前景的超级电容器工作电解质. 最近, Lota 等^[4]将 KI 作为液体电解质, 由于 I^- 在电解质/电极界面上发生的额外的氧化还原反应, 超级电容器的比电容有大幅度的提高. 李开喜等^[5]通过在酸性电解质中掺入 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 离子, 通过 Fe^{3+}/Fe^{2+} 和 Cu^{2+}/Cu^+ 离子对的氧化还原反应, 电容器的性质也得到改善. 目前, 将氧化还原活性物质掺入凝胶电解质的研究并不多见. 本研究通过在碱性聚合物凝胶电解质中掺入 KSCN, 制得了聚乙烯醇-氢氧化钾-硫氰化钾(PVA-KOH-KSCN)活性凝胶电解质, 并用于活性炭基超级电容器的研究, 以期达到提高超级的电化学性能的目的.

1 材料与方法

1.1 材 料

活性炭(福州益环碳素有限公司), 石墨、乙醇、KOH(国药集团化学试剂有限公司), KSCN(广东西陇化工有限公司), 聚四氟乙烯(广州兴胜杰有限公司), PVA(平均摩尔分子质量 88 000 kg/mol, 醇解度为 87%~89%, 阿拉丁试剂有限公司), 泡沫镍(湖南长沙力元新材料有限公司), 试剂均为分析纯, 使用前均未经过纯化处理.

1.2 方 法

1.2.1 凝胶电解质的制备

凝胶电解质是通过溶液-凝胶法来合成的^[6]. 将 1 g PVA 与 1 g KOH 加入一定量去离子水中 80 °C 下加热搅拌 4 h, 完全溶解后, 往均质溶液中加入 0.4 g KSCN, 继续加热搅 1 h, 后转入培养皿中, 挥发晾干去多余水分, 即得氧化还原活性凝胶电解质. 未加入 KSCN 的 PVA-KOH 凝胶电解质作为对比. 凝胶电解质密封保存, 以备待用.

1.2.2 活性炭电极的制备

将 $m(\text{活性炭}) : m(\text{石墨}) : m(\text{聚四氟乙烯}) = 80 : 15 : 5$ 混合, 加入适量乙醇, 超声使其混合均匀, 适当加热至形成粘稠状混合物. 将混合物均匀涂附在泡沫镍集流体上, 晾干后在 10 MPa 大气压力下压制薄片, 真空干燥 24 h, 即得活性炭电极.

收稿日期: 2011-05-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(90922028, 50842027); 教育部科学技术研究重点项目(211204)

* 通信作者: jhwu@hqu.edu.cn

1.2.3 准固态超级电容器的组装

三明治层状准固态超级电容器由两个质量相等的活性炭电极和同时起到隔膜和电解质作用的凝胶构成(图1)。

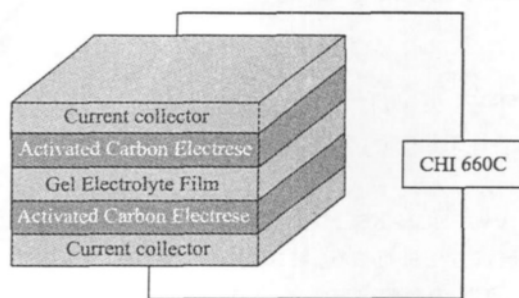


图1 超级电容器模拟示意图

Fig.1 Schematic representation of the supercapacitor

1.2.4 性能测试与表征

在室温下,循环伏安、交流阻抗、恒电流充放电等性能的测试在电化学工作站(CHI660C,上海辰华仪器设备有限公司)进行。超级电容器的比电容(C),能量密度(E),离子电导率(σ)分别由公式(1)、(2)、(3)计算^[7]:

$$C = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m_{ac}}, \quad (1)$$

$$E = \frac{C \times \Delta V^2}{2} \times \frac{1\ 000}{3\ 600}, \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{l}{R_b \times S}, \quad (3)$$

其中 I 为工作电流, m_{ac} 为电极质量, Δt 为充放电时间, ΔV 为工作电压, R_b 为电解质本体电阻, l 为两不锈钢电极间的距离, S 为不锈钢电极的面积。根据双电极测试体系得知,电极比电容(C_s)为电容器比电容(C)的4倍^[7]。

2 结果与讨论

2.1 离子电导率测试

KSCN 对凝胶电解质电导率影响的结果如图2所示。从图中可以看出,当 KSCN 为 0.41 g 时,由公式(3)计算得,电解质的电导率达到最大值(10.36 mS/cm),但随着 KSCN 的继续增加凝胶电解质的离子电导率开始下降,可能是由于 KSCN 在 PVA 体系中的结晶引起的。

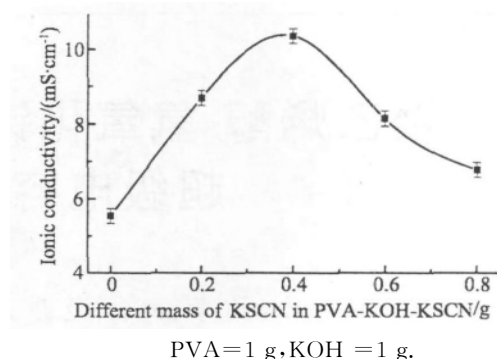
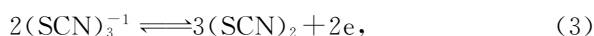
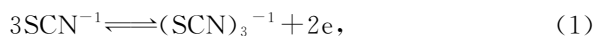


图2 不同比例 KSCN 时 PVA-KOH-KSCN 凝胶电解质的电导率关系图

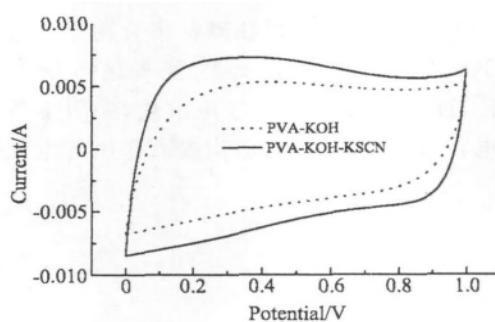
Fig.2 Ionic conductivity of PVA-KOH-KSCN electrolyte containing different amount of KSCN

2.2 循环伏安测试(CV)

以扫描速度为 25 mV/s 的两凝胶电解质超级电容器 CV 曲线如图3所示。可以看出,在工作电压范围内 PVA-KOH 凝胶电解质超级电容器无明显的反应峰,曲线接近理想的矩形,说明产生的主要是双电层电容。但是 PVA-KOH-KSCN 凝胶电解质超级电容器的 CV 图在 0.3 左右的电压范围内存在很宽的氧化还原峰,这是由 KSCN 的引入而引起的,超级电容器体系中氧化还原过程如下所示:



正是由于这些可逆的氧化还原过程为超级电容器提供了额外的赝电容,提高了超级电容器的性能。



扫描速率: 25 mV/s.

图3 不同凝胶电解质超级电容器的 CV 图

Fig.3 CV of supercapacitors with different electrolytes

2.3 恒流充放电测试(GCD)

图4是基于PVA-KOH和PVA-KOH-KSCN凝胶电解质超级电容器的GCD图。可以看出,PVA-KOH-KSCN凝胶电解质超级电容器的放电时间比PVA-KOH凝胶电解质超级电容器有很大的提高,说明KSCN的引入大幅度提高了电容器的电容,这可能是由于KSCN的额外的氧化还原过程而引起的。可以得出,超级电容器的比电容值由KSCN在电解质/电极界面的氧化还原反应得到的赝电容和离子的碳电极表面的双层电容组成。

根据公式(2),当电流密度为0.8 A/g时,超级电容器的放电比电容值分别为209.48和120.88 F/g。KSCN的引入使电容器的比电容提高了大约73%。根据公式(3),PVA-KOH-KSCN凝胶电解质超级电容器的比能量分别为6.58和3.77 W/kg,电容器的能量密度也有了较大的提高。

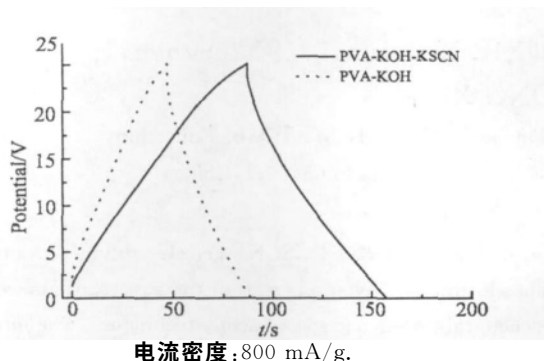


图4 超级电容器的GCD图

Fig. 4 GCD curves of supercapacitor

2.4 交流阻抗测试(EIS)

图5为在两凝胶电解质超级电容器的EIS图。从图中可以看出:在高频区和中频区PVA-KOH-KSCN凝胶电解质超级电容器的电解质本体电阻 R_b ^[8]和电荷传递电阻 R_{ct} ^[9]都比PVA-KOH凝胶电解质超级电容器的低,反映了掺杂后的电解质性能有了很大的提高。在低频区,PVA-KOH-KSCN凝胶电解质超级电容器的阻抗曲线更接近90°的直线,说明其的电容特性比PVA-KOH的电容特性好,在此频率以下电容器的大部分容量均可利用。EIS的测试结果同样表明:KSCN的掺入有利于提高超级电容器的性能。

2.5 循环寿命测试

从图6的超级电容器的循环寿命测试结果可以看出,掺杂改性后的凝胶电解质超级电容器的循环性能

有明显的提高。在1000次循环后,其比电容的值仍为200 F/g,比电容的保持率仍达到98%,超级电容器具有良好的电化学稳定性。

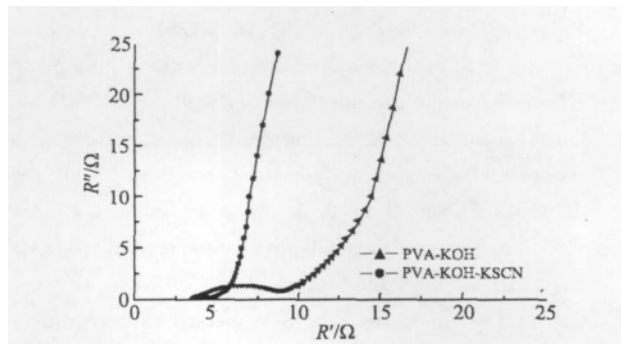


图5 以PVA-KOH和PVA-KOH-KSCN凝胶为电解质的超级电容器的EIS图

Fig. 5 EIS of supercapacitors with electrolytes PVA-KOH and PVA-KOH-KSCN

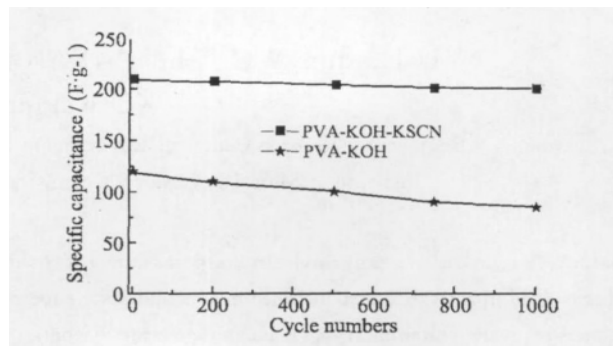


图6 以PVA-KOH和PVA-KOH-KSCN凝胶为电解质的超级电容器比电容值变化

Fig. 6 The specific capacitance of supercapacitor based on PVA-KOH and PVA-KOH-KSCN electrolytes during long-term cycling

3 结论

我们报道了一种以活性炭为电极和具有高电导率的PVA-KOH-KSCN聚合物凝胶电解质组装成的准固态超级电容器。测试结果表明,准固态超级电容器的电极比电容、能量密度都有较大程度的提高,此外超级电容器还表现出良好的循环稳定性。因此,将其作为超级电容器电解质具有较大的发展前景。

参考文献:

[1] Aricò A. Nanostructured materials for advanced energy con-

- version and storage devices[J]. *Nat Mater*, 2005, 4(5): 366-377.
- [2] Hall P. Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance[J]. *Energy Environ Sci*, 2010, 3(9): 1238-1251.
- [3] Conway B. *Electrochemical supercapacitors*[M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publisher, 1999.
- [4] Lota G, Frackowiak E. Striking capacitance of carbon/iodide interface[J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11(3): 87-90.
- [5] Li Q, Li K, Sun C, et al. An investigation of Cu^{2+} and Fe^{2+} ions as active materials for electrochemical redox supercapacitors[J]. *J Electroanal Chem*, 2007, 611: 43-50.
- [6] Lee H. Carbon-coated nano-Si dispersed oxides/graphite composites as anode material for lithium ion batteries[J]. *Electrochem Commun*, 2004, 6(3): 465-469.
- [7] 余能飞. 二氧化铅/活性碳混合超级电容器研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2008.
- [8] Liu X. All-solid-state electric double-layer capacitors with isotropic high-density graphite electrode and polyethylene oxide/ LiClO_4 polymer electrolyte[J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(12): 3982-3986.
- [9] Hashmi S, Suematsu S. All solid-state redox supercapacitors based on supramolecular 1, 5-diaminoanthraquinone oligomeric electrode and polymeric electrolytes [J]. *J Power Sources*, 2004, 137(1): 145-151.

A Study of Supercapacitor by Using Polyvinyl Alcohol-potassium Hydroxide-potassium Iodide Polymer Gel Electrolyte

YU Hai-jun, WU Ji-huai*, FAN Le-qing, XIE Xian-bin, LIN You-zhen,
XU Kai-qing, ZHONG Xin

(Engineering Research Center of Environment-Friendly Functional Materials, Ministry of Education,
Institute of Materials Physical Chemistry, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: A redox-active polyvinyl alcohol-potassium hydroxide-potassium iodide (PVA-KOH-KSCN) gel electrolyte was obtained and was used in activated carbon-based quasi-solid-state supercapacitor. The electrocapacitive properties of the supercapacitor were evaluated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge, and electrochemical impedance spectroscopy techniques. The introduction of KI increases the ionic conductivity of electrolyte, and improves the pseudocapacitance of the electrodes. Result showed that the specific capacitance of supercapacitor was 209.48 F/g, improving about 73% compared to the PVA-KOH system at the same current density. In addition, the supercapacitor exhibits good cycle-life stability.

Key words: quasi-solid-state supercapacitor; redox-active gel electrolyte; pseudocapacitance; electrical double-layer capacitance